

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

15~

CLIPPEDIMAGE= JP407173798A

PAT-NO: JP407173798A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07173798 A

TITLE: COMPOSITION FOR COATED PAPER

PUBN-DATE: July 11, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKANO, KOJI

NAKAGAMI, AKIRA

YAMAMOTO, KAZUO

NAKANE, KENICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsui toatsu chem inc

N/A

APPL-NO: JP05317805

APPL-DATE: December 17, 1993

INT-CL (IPC): D21H019/56; C09D109/10 ; D21H019/20 ; C08F236/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a paper-coating composition composed of a copolymer latex obtained by the emulsion polymerization of a specific monomer and having well-balanced adhesion and blister resistance by adjusting the get fraction of

the latex, the molecular weight of a specific soluble component and the particle diameter within respective specific ranges.

CONSTITUTION: This composition for coated paper contains a copolymer latex produced by carrying out the emulsion copolymerization of (A) 20-60 pts.wt. of

an aliphatic conjugated diene monomer, (B) 0.5-10 pts.wt. of an ethylenic unsaturated acid monomer and (C) 30-79.5 pts.wt. of other copolymerizable monomer [e.g. styrene, methyl methacrylate and (meth)acrylamide] using a chain

transfer agent composed of 0.1-3 pts.wt. of a methylstyrene dimer and 0.1-3 pts.wt. of a sulfur-containing compound under a condition to satisfy the formula $XY/Z \geq 150X + 10000$ wherein X (wt.%) is get fraction of the emulsion polymerized latex, Y is weight-average molecular weight of tetrahydrofuran-soluble component and Z (nm) is particle diameter. A coated paper suitable for

web offset printing can be produced by the use of the composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173798

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/56				
C 0 9 D 109/10	PGP			
D 2 1 H 19/20				

D 2 1 H 1/ 28

A

1/ 34

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-317805

(22) 出願日 平成5年(1993)12月17日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高野 弘二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 中上 明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山本 和男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗被紙用組成物

(57) 【要約】

【構成】 脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和酸単量体およびその他共重合可能な単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスを含有する塗被紙用組成物において、該共重合体ラテックスのゲル分率 (X %)、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量

(Y) および粒子径 (Z nm) が

$XY/Z > 150X + 10000$

の関係に共重合体ラテックスを含有することを特徴とする塗被紙用組成物。

【効果】 本発明の塗被紙用組成物により、接着強度と耐ブリストア性のバランスに優れた特性を持ち、オフセット輪転印刷用に好適な塗被紙が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 脂肪族共役ジエン系単量体 20-60重量部、(B) エチレン系不飽和酸単量体 0.5-10重量部、(C) その他共重合可能な単量体 30-79.5重量部を乳化共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該ラテックスのゲル分率(X重量%)、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Y)および粒子径(Z nm)が下記の条件

$$XY/Z > 150X + 10000$$

を満たす共重合体ラテックスを含有することを特徴とする塗被紙用組成物。

【請求項2】共重合体ラテックスが乳化共重合時に連鎖移動剤として、(a) α -メチルスチレンダイマー 0.1-3重量部および(b) 硫黄元素含有化合物 0.1-3重量部を用いて製造されたものである請求項1記載の塗被紙用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着強度及び耐ブリスター性に優れた塗被紙用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、印刷業界において、印刷の高速化に伴い、オフセット輪転印刷機の普及が著しい。この印刷方式は、枚葉オフセット印刷と比較し、印刷直後に高温高速乾燥を行うために、乾燥時の紙中の水分蒸発に伴う火傷れ(ブリスター)防止が必要とされ、オフセット輪転印刷用塗被紙(以下塗工紙とも言う)では、耐ブリスター性は極めて重要な要求特性の一つである。しかし、耐ブリスター性と他の重要な要求品質特性である接着強度は、負の相関にあり、これらのバランスの良い特性を得るのは極めて困難である。

【0003】従来よりこれを満足させるために種々の提案がなされている。例えば、特公昭57-10237号公報では、バインダーであるラテックスにおいて、連鎖移動剤の量によりゲル分率を調整する手段がとられている。しかし、塗工紙の接着強度はそのゲル分率が高いものほど良好となるのに対して、耐ブリスター性はゲル分率が少ないほど良好となることが認められており、接着強度と耐ブリスター性の両方を同時に高い水準に向上させる手段として、前記技術は、十分に満足しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような背景をもとに、接着強度と耐ブリスター性のバランスに優れた特性を持つ塗被紙用組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題を解決するために鋭意研究の結果、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和酸単量体およびその他共

重合可能な単量体を乳化重合することにより得られる共重合体ラテックスのゲル分率、テトラヒドロフラン(以下THFと略す)可溶分重量平均分子量および粒子径を一定の範囲に調節することにより、接着強度と耐ブリスター性のバランスに優れたラテックスが得られることを見だし、本発明を完成させるにいたった。即ち、本発明は、(A) 脂肪族共役ジエン系単量体 20-60重量部、(B) エチレン系不飽和酸単量体 0.5-10重量部、(C) その他共重合可能な単量体 30-79.5重量部を乳化共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該ラテックスのゲル分率(X重量%)、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Y)および粒子径(Z nm)が下記の条件

$$XY/Z > 150X + 10000$$

を満たす共重合体ラテックスを含有することを特徴とする塗被紙用組成物である。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の共重合体ラテックスの製造に使用する単量体について説明する。

(A) 脂肪族共役ジエン系単量体の例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等をあげることができ、特に1, 3-ブタジエンが好適に使用される。単量体

(A)の使用量は全単量体に対し、20-60重量部である。この使用量が前記範囲よりも少ない場合は十分な接着強度が得られず、また多すぎると耐水性および接着強度が低下して好ましくない。

(B) エチレン系不飽和酸単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類およびその無水物、ハーフエステル類、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルアクリレート、アクリルアミドプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有不飽和単量体およびその塩等が挙げられる。単量体(B)の使用量は全単量体に対し、0.5-10重量部である。この使用量が前記範囲外では、共重合体ラテックスの安定性、接着強度が不十分であったり、また共重合体ラテックスの粘度が高くなりすぎ、作業性に劣る場合がある。

(C) その他共重合可能な単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル類等が挙げられ、特に芳香族ビニル単量体としてはスチレンが、(メタ)アクリル酸エステル類としてはメタアクリル酸メチルが、シアン化ビニル類としてはアクリロニトリルが好適に使用される。さらに、その他共重合可能な単量体の例として、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸ア

3

ミドおよびそのN-置換化合物、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和単量体類、メタアクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有不飽和単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。

【0007】本発明の乳化共重合に使用される重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性開始剤、あるいはこれらと重亜硫酸ナトリウム、アミン類等の還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤が好適であり、水溶性のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等の油溶性開始剤等も使用できる。また、乳化共重合する際に、生成する共重合体ラテックスの粒子径を調節すると共に、共重合体ラテックスに充分な安定性を付与するために使用される乳化剤の例としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤、及びベタイン型等の両性界面活性剤が単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0008】本発明の共重合体ラテックスの製造に使用する連鎖移動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸およびそのエステル等の硫黄元素含有化合物、テトラエチルチウラムスルフィド等のスルフィド類、四塩化炭素等のハロゲン化アルキル類、 α -メチルスチレンダイマー等の一般に乳化共重合反応における分子量の調節に一般に用いられる連鎖移動剤を単独あるいは二種以上の混合物として使用できる。特に本発明の共重合体ラテックスを製造するに際しては、

(a) α -メチルスチレンダイマー 0.1-3重量部および

(b) 硫黄元素含有化合物 0.1-3重量部を使用することにより、本発明の条件を満たす共重合体ラテックスが比較的容易に得られるため好適である。

【0009】本発明の共重合体ラテックスの製造方法は、本発明の条件を満たす限り、特に制限はなく、従来公知の乳化重合法に従えばよいが、特に好ましい方法としては、前出単量体混合物を反応器で乳化重合する際、単量体添加中の重合転化率を80%以下とし、更に、その重合転化率を85%~95重量%の範囲で反応を強制的に停止させる方法がある。上記乳化重合の単量体フィード中の重合転化率は単量体添加時間及び重合温度によって制御する事ができる。

【0010】また、上記乳化重合を強制的に停止させるための反応停止剤としては、乳化重合の停止に一般的に使用される化合物を使用することができる。この反応停

4

止剤は例えば、N-N-ジエチルヒドロキシアミン、ジメチルチオカルバミン酸カリウム、メチルヒドロキノン等を挙げることができる。さらに、本発明の塗被紙用組成物中には、顔料として、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、サチンホワイト、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛等の無機顔料、ポリスチレン、SBR及びフェノール樹脂等の有機顔料が単独あるいは二種以上の組み合わせで使用される他、分散剤、耐水化剤、粘度調整剤、消泡剤、保水剤、染料、蛍光染料、滑剤、pH調節剤、界面活性剤、防腐剤、その他助剤、添加剤類等を必要に応じて使用できる。

【0011】また、バインダーとしては、本発明の共重合体ラテックスの他に、必要に応じて、デンプン、カゼイン、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマー、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸エステル共重合体などのラテックスを併用する事が出来る。本発明の共重合体ラテックスは、顔料(固形分)にたいして、通常5~30重量部(固形分)の範囲で用いられる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、特に指定のない限り、すべて重量部および重量%を表す。

1) 共重合体ラテックスの製造例

製造例1~8及び比較製造例1~7

攪拌機付きオートクレーブに、水100重量部、過硫酸カリウム1.5重量部、マレイン酸1重量部および必要量のラウリル硫酸ソーダを仕込み、充分攪拌混合し、窒素置換にて脱酸素を行った。その後、表1に示す条件に従い、製造を行った。すなわち、オートクレーブ内温を所定の温度に上昇させ、次いで、表1に示した残り99部の単量体、連鎖移動剤、水40部およびラウリル硫酸ソーダ0.2部の混合物を所定時間をかけてオートクレーブ中に添加した。単量体添加終了後、さらに所定の時間反応させた後、冷却し、N-N-ジエチルヒドロキシアミン0.1部を添加し、重合を終了した。単量体の添加時より重合終了までオートクレーブの内温は所定の温度に保った。単量体添加終了時、および、重合終了時の重合転化率は以下に示す方法にて測定を行った。この値を表1、2に示す。

【0013】重合終了後、水酸化ナトリウムでpH8.0に調整した後、スチームストリッピングにより未反応の単量体および揮発性の残留有機物を除去するとともに、固形分濃度50%に濃縮し、本発明の実施に使用する共重合体ラテックス(製造例1~8)及び比較に使用する共重合体ラテックス(比較製造例1~7)を得た。重合転化率及び共重合体ラテックスの性状

a) 重合転化率: 抜き取った反応液を約1g精秤し、150℃にて15分乾燥した後、残分を秤量し、式(1)で固形分を求め、次いで式(2)で重合転化率を算出す

る。

$$\text{固形分 (\%)} = \frac{\text{乾燥後重量}}{\text{乾燥前重量}} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

$$\text{重合転化率 (\%)} = \frac{\text{上記固形分}}{\text{理論固形分}} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

b) 共重合体ラテックスのゲル分率およびテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の重量平均分子量: ポリプロピレン板上に共重合体ラテックスを均一にキャストし、21 10 量し、式 (3) によりゲル分率を算出する。
 °C で 1 週間静置乾燥後、80°C の熱風循環乾燥機中で 1 時間乾燥して皮膜を形成させる。化学天秤で約 1 g 精秤*

式 (3)

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{ラテックス皮膜重量} - \text{THF 溶液固形分} \times 10}{\text{ラテックス皮膜重量}} \times 100$$

また、上記の THF 溶液を一部採取して濃度調節した後、0.45 μm フィルターでろ過し、ゲルろ過クロマトグラフィー装置で重量平均分子量を測定した。測定結果は、重量平均分子量 1.9 万、5 万および 10 万のポリスチレン標準サンプルでの検量線により換算した。

* ターエレクトロニクス社製サブミクロン粒子径測定機で測定した。以上の方法により測定したゲル分率 (X%)、テトラヒドロフラン可溶分重量平均分子量 (Y) および粒子径 (Z nm) と共に、XY/Z-150X の計算値を表 1、2 に示す。

c) 共重合体ラテックスの粒子径測定

共重合体ラテックスを純水で所定濃度に希釈後、コール※

【0014】

【表 1】

表 1

		共重合体ラテックスの調製							
		製 造 例							
重量体組成 (重量%)	アクリル	35	35	35	35	35	35	35	35
	スチレン	40	40	40	40	40	40	40	40
	メタクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15
	ブチルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5
	アクリル酸	2	2	2	1	1	1	1	1
	メタクリル酸				1	1	1	1	1
	ブチルメタクリル酸	2		2					
	ブチルメタクリル酸		2		2	2	2	1	1
	ブチルメタクリル酸				0.5	1	0.75	0.75	1.5
	ブチルメタクリル酸	0.8	1	0.9	0.5	0.5	0.7	1.2	0.9
重合時間		重合時間 (hr)							
		4	6	8	6	6	6	8	8
		5	1	7	4	6	5	5	6
重合温度 (°C)		65	65	80	65	65	65	65	65
重合体添加終了時重合転化率 (%)		71	78	69	73	63	85	80	80
最終重合転化率 (%)		93	90	84	96	93	97	87	94
X: ゲル分率 (%)		61	65	48	70	58	62	53	60
Y: テトラヒドロフラン可溶分重量平均分子量		54500	59300	59200	59800	70800	61800	48200	44800
Z: 粒子径 (nm)		165	170	172	180	175	127	100	195
XY/Z-150X		1495	10935	2112	16644	14791	20870	17596	13833

【0016】

★ ★【表 2】表 1 つづき

		共重合体ラテックスの種類						
		比較製造例						
		1	2	3	4	5	6	7
重合体組成 (重量%)	アクリル	35	35	35	35	35	35	35
	スチレン	40	40	40	40	40	40	40
	メタクリレート	15	15	15	15	15	15	15
	クロロトリブ	5	5	5	5	5	5	5
	ブタジエン	2	2	2	1	1	1	1
	イソプレン				1	1	1	1
	ブタジエン	2	2	2				
	ブタジエン				2	2	2	2
重合体組成	メタクリレート						0.5	1.5
	ブタジエン	1.1	1.5	1	1.8	1.4		
重合時間	重合体添加時間 (hr)	6	6	6	6	8	6	6
	重合体添加量 (重量部)	3	3	2	2	2	3	8
	重合温度 (℃)	65	75	65	85	65	65	65
重合体添加終了時重合率 (%)		81	87	85	85	86	83	80
最終重合率 (%)		85	87	95	97	96	95	96
X: Y 分子比 (%)		52	65	76	45	65	88	72
X: Y 分子比 (重量平均分子比)		57600	36400	33100	39000	43700	43300	27900
Z: 粒子径 (nm)		176	188	145	115	173	173	111
X: Y / Z - 150 X		9218	4333	5949	8511	6669	8825	7297

【0017】実施例1～8及び比較例1～7

製造例1～8および比較製造例1～7の共重合体ラテックスを用いて、以下に示す配合処方により、実施例1～8および比較例1～7の塗被紙用組成物を調製した後、下記の方法により塗被紙を製造し、評価試験を行った。その結果を表2に示す。

塗被紙用組成物の配合処方

NO-1カオリンクレー	70	重量部
重質炭酸カルシウム	30	重量部
分散剤	0.3	重量部
NaOH	0.1	重量部
酸化澱粉	4	重量部
共重合体ラテックス	11	重量部
カラー濃度	6.2%	

各塗被紙用組成物は、更に、以下に示す条件にて試験用塗被紙を調製した。

【0018】試験用塗被紙の調製

各塗被紙用組成物を、上質紙に塗工量が乾燥重量で15 g/m²、および耐プリスター性試験用として市販の片 40 面キャスト紙の裏面上に塗工量15 g/m² となるよう*

表2

塗被紙特性	塗被紙用組成物の種類							
	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ドライピック強度	8.5	8.0	8.0	9	8.5	9	8.5	8.5
耐プリスター性	3.9	4.2	4.3	3.8	4.8	4.3	4.1	4.3

*に、アブリケーターバーを用いて塗工し、直ちに、ボックス型熱風乾燥機にて、120℃/20秒乾燥を行う。得られた塗被紙は、更に20℃相対湿度65%の条件にて一昼夜シーズニングを行う。その後60℃線圧100 kg/cmの条件にて、スーパーカレンダー処理を2回行い、これにて得られた塗被紙を強度試験および耐プリスター性試験に供した。

【0019】得られた塗被紙は、以下に示す試験法に従って評価を行い、その結果を表2に示す。

a) ドライピック強度試験

RI印刷適性試験機(明製作所製)を用い、タックインキ(東洋インキSMXタック10)の印刷にて紙むけ状態を目視にて判定し、10点法(10点を優、1点を劣)で評価した。

b) 耐プリスター試験

150℃～200℃のオイルバスに塗工紙を浸漬し、発生するプリスターの数で採点し(プリスターなし=5点)試験片20個の平均で評価した。

【0020】

【表3】

表2 つづき

塗被紙特性	塗被紙用組成物の種類						
	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ドライピック強度	8.0	8.5	9.5	8	8.5	7	7.5
耐プリスター性	2.0	1.5	1.5	3	2.5	2	2.5

【0022】

* 塗被紙は、接着強度、耐プリスター性に優れ、本発明が
塗被紙用組成物として従来にない有用なものである。

【発明の効果】本発明の塗被紙用組成物により得られた*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 F 236/04

M P F

8416-4 J

(72)発明者 中根 賢一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page: ["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

gel fraction too high
no m n
different buffer

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

<p>(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)</p> <p>(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)</p> <p>(11)【公開番号】 特開平 7 - 1 7 3 7 9 8</p> <p>(43)【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 7 月 1 1 日</p> <p>(54)【発明の名称】 塗被紙用組成物</p> <p>(51)【国際特許分類第 6 版】 D21H 19/56 C09D109/10 PGP D21H 19/20 // C08F236/04 MPF 8416-4J</p> <p>【F I】 D21H 1/28 A 1/34 D</p> <p>【審査請求】 未請求</p> <p>【請求項の数】 2</p> <p>【出願形態】 O L</p> <p>【全頁数】 6</p> <p>(21)【出願番号】 特願平 5 - 3 1 7 8 0 5</p>	<p>(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)</p> <p>Laid-open (kokai) patent application number (A)</p> <p>(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 7-173798</p> <p>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] Heisei 7 (1995) July 11</p> <p>(54)[TITLE] Composition for coated paper</p> <p>(51)[IPC] D21H 19/56 C09D109/10 PGP D21H 19/20 // C08F236/04 MPF 8416-4J</p> <p>[FI] D21H 1/28 A 1/34 D</p> <p>[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED</p> <p>[NUMBER OF CLAIMS] Two</p> <p>[Application form] O L</p> <p>[NUMBER OF PAGES] Six</p> <p>(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 5-317805</p>
---	--



(22)【出願日】 (22)[DATE OF FILING]
平成 5 年 (1993) 12 月 17 日 December 17th, Heisei 5 (1993)

(71)【出願人】 (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】 [ID CODE]
000003126 00003126

【氏名又は名称】 Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】 [ADDRESS]
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72)【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 高野 弘二 Takano Koji

【住所又は居所】 [ADDRESS]
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 90 番地 三井東圧化学株式会
社内

(72)【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 中上 明 Nakagami Akira

【住所又は居所】 [ADDRESS]
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 90 番地 三井東圧化学株式会
社内

(72)【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 山本 和男 Yamamoto Kazuo

【住所又は居所】 [ADDRESS]

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1
9 0 番地 三井東圧化学株式会
社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 中根 賢一

Nakane Kenichi

【住所又は居所】

[ADDRESS]

神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1
9 0 番地 三井東圧化学株式会
社内

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【構成】

脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和酸単量体およびその他共重合可能な単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスを含有する塗被紙用組成物において、該共重合体ラテックスのゲル分率 (X%)、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量 (Y) および粒子径 (Z nm) が

$$XY/Z > 150X + 10000$$

の関係に共重合体ラテックスを含有することを特徴とする塗被紙用組成物。

【効果】

本発明の塗被紙用組成物により、接着強度と耐ブリスター性のバランスに優れた特性を持ち、オフセット輪転印刷用に好適な塗被紙が得られる。

【特許請求の範囲】

[SUMMARY OF THE INVENTION]

This composition for coated paper contains a copolymer latex produced by carrying out the emulsion copolymerization of an aliphatic conjugated diene monomer, an ethylenic unsaturated acid monomer and other copolymerizable monomer in which the copolymer latex is contained to satisfy the formula $XY/Z > 150X + 10000$ wherein X (%) is gel fraction of the copolymer latex, Y is weight-molecular weight of tetrahydrofuran-soluble component and Z (nm) is particle diameter.

[EFFECTS]

A coated paper which is excellent in the balance of adhesion and blister resistance and suitable for web offset printing by the composition for coated paper of this invention.

[CLAIMS]

【請求項 1】

(A) 脂肪族共役ジエン系単量体 20-60重量部、(B) エチレン系不飽和酸単量体 0.5-10重量部、(C) その他共重合可能な単量体 30-79.5重量部を乳化共重合して得られる共重合体ラテックスであって、該ラテックスのゲル分率(X重量%), テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Y) および粒子径(Z nm) が下記の条件

$$XY/Z > 150X + 10000$$

を満たす共重合体ラテックスを含有することを特徴とする塗被紙用組成物。

【請求項 2】

共重合体ラテックスが乳化共重合時に連鎖移動剤として、(a) α -メチルスチレンダイマー 0.1-3重量部および(b) 硫黄元素含有化合物 0.1-3重量部を用いて製造されたものである請求項1記載の塗被紙用組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、接着強度及び耐ブリスター性に優れる塗被紙用組成物に関するものである。

【0002】**【CLAIM 1】**

A composition for coated paper containing a copolymer latex produced by carrying out the emulsion copolymerization of (A) 20-60 weight parts of an aliphatic conjugated diene monomer, (B) 0.5-10 weight parts of an ethylenic unsaturated acid monomer and (C) 30-79.5 weight parts of other copolymerizable monomer wherein the copolymer latex satisfies the formula $XY/Z > 150X + 10000$ wherein X (wt.%) is gel fraction of the latex, Y is weight-average molecular weight of tetrahydrofuran-soluble component and Z (nm) is particle diameter.

【CLAIM 2】

The composition for coated paper of Claim 1 wherein the copolymer latex is manufactured by using 0.1-3 weight-parts of (a) an (alpha)-methyl styrene dimer, and 0.1-3 weight-parts of (b) a sulfur element containing compound as a chain transfer agent at the time of the emulsification copolymerisation.

【DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION】**【0001】****【INDUSTRIAL APPLICATION】**

This invention relates to the composition for coated paper which is excellent in the adhesion and blister resistance.

【0002】

【従来の技術】

近年、印刷業界において、印刷の高速化に伴い、オフセット輪転印刷機の普及が著しい。この印刷方式は、枚葉オフセット印刷と比較し、印刷直後に高温高速乾燥を行うために、乾燥時の紙中の水分蒸発に伴う火膨れ（ブリスター）防止が必要とされ、オフセット輪転印刷用塗被紙（以下塗工紙とも言う）では、耐ブリスター性は極めて重要な要求特性の一つである。しかし、耐ブリスター性と他の重要な要求品質特性である接着強度は、負の相関にあり、これらのバランスの良い特性を得るのは極めて困難である。

【0003】

従来よりこれを満足させるために種々の提案がなされている。例えば、特公昭57-10237号公報では、バインダーであるラテックスにおいて、連鎖移動剤の量によりゲル分率を調整する手段がとられている。しかし、塗工紙の接着強度はそのゲル分率が高いものほど良好となるのに対して、耐ブリスター性はゲル分率が少ないほど良好となることが認められており、接着強度と耐ブリスター性の両方を同時に高い水準に向上させる手段として、前記技術は、十分に満足しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課

[PRIOR ART]

In recent years, in the printing industry, spread of an offset rotary printing machine is remarkable in connection with improvement in the speed of printing.

This printing method compares with a paper leaf offset printing.

In order to perform high temperature high-speed drying immediately after printing, blister (blister) prevention accompanied by the water content evaporation in the paper at the time of drying is needed.

In the offset coated paper for rotary printing (henceforth a coated paper), blister resistance is one of very important request characteristics.

However, the adhesion which is blister resistance and the other important request quality characteristic is in a negative correlation.

It is very difficult to obtain the good characteristics of these balance.

[0003]

The various proposal is made in order to satisfy this conventionally.

For example, in the Japanese Patent Publication No. 57-10237 gazette, means to adjust a gel fraction with the quantity of a chain transfer agent is taken in the latex which is a binder.

However, in contrast to the adhesion of a coated paper becomes so favourable that the gel fraction is high, it is observed that blister resistance becomes so favourable that a gel fraction is few.

As means which improves a simultaneously high level, an above-mentioned technique may not satisfy sufficiently both adhesion and blister resistance.

[0004]

[PROBLEM ADDRESSED]

題】

本発明は以上のような背景をもとに、接着強度と耐ブリスター性のバランスに優れた特性を持つ塗被紙用組成物を提供するものである。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、これらの問題を解決するために鋭意研究の結果、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和酸単量体およびその他共重合可能な単量体を乳化重合することにより得られる共重合体ラテックスのゲル分率、テトラヒドロフラン（以下THFと略す）可溶分重量平均分子量および粒子径を一定の範囲に調節することにより、接着強度と耐ブリスター性のバランスに優れたラテックスが得られることを見だし、本発明を完成させるにいたった。即ち、本発明は、(A)脂肪族共役ジエン系単量体 20-60重量部、

(B)エチレン系不飽和酸単量体 0.5-10重量部、(C)その他共重合可能な単量体 30-79.5重量部を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであって、該ラテックスのゲル分率(X重量%)、テトラヒドロフラン可溶分の weight-average molecular weight (Y) および粒子径 (Z nm) が下記の条件

$$XY/Z > 150X + 10000$$

を満たす共重合体ラテックスを

This invention provides the composition for coated paper which has the characteristics excellent in the balance of the adhesion and blister resistance on the basis of the above backgrounds.

[0005]**[SOLUTION OF THE INVENTION]**

The present inventors found out the following things earnestly as a result of research, in order to solve these problems. The gel fraction, the tetrahydrofuran (abbreviated to THF below) soluble component weight-average molecular weight and the particle diameter of the copolymer latex obtained by polymerising by emulsion an aliphatic conjugated diene monomer, an ethylene unsaturated acid monomer, and the monomer which can be copolymerised besides this are adjusted in an fixed range. Thereby, the latex excellent in the balance of the adhesion and blister resistance is obtained.

And, it was made to come to complete this invention.

That is, this invention becomes as follows. (A) Aliphatic conjugated diene monomer 20-60 weight-parts, (B) Ethylene unsaturated acid monomer 0.5-10 weight-parts, (C) In addition monomer which can be copolymerised 30-79.5 weight-parts This invention is a copolymer latex obtained by carrying out the emulsification copolymerisation of the above-mentioned monomer.

The copolymer latex with which the weight-average molecular weight (Y) and the particle diameter (Znm) of the gel fraction (X weight%) of this latex and a tetrahydrofuran soluble component satisfies condition $XY/Z > 150X + 10000$ of the following is contained.

It is the composition for coated paper characterized by the above-mentioned.

含有することを特徴とする塗被紙用組成物である。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の共重合体ラテックスの製造に使用する単量体について説明する。

(A) 脂肪族共役ジエン系単量体の例としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等をあげることができ、特に1, 3-ブタジエンが好適に使用される。単量体

(A) の使用量は全単量体に対し、20-60重量部である。この使用量が前記範囲よりも少ない場合は十分な接着強度が得られず、また多すぎると耐水性および接着強度が低下して好ましくない。

(B) エチレン系不飽和酸単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸類およびその無水物、ハーフエステル類、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルアクリレート、アクリルアミドプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有不飽和単量体およびその塩等が挙げられる。単量体(B)の使用量は全単量体に対し、0.5-10重量部である。この使用量が前記範囲外では、共重合体ラテックスの安定性、接着強度が不十分であったり、また共重合体ラテックスの粘度が高くなりすぎ、作業性に劣る場合がある。

[0006]

Hereafter, this invention is explained in detail.

The monomer used for production of the copolymer latex of this invention is explained.

(A) As an example of an aliphatic conjugated diene monomer, 1,3- butadiene, a 2-methyl-1,3- butadiene, a 2- chloro- 1,3- butadiene, etc. can be mentioned.

In particular 1,3- butadiene is used suitably.

The amount of monomer (A) used is 20-60 weight-parts to monomers of total.

When this amount used is fewer than an above-mentioned range, sufficient adhesion is not obtained. Moreover, when being too many, water resistance and the adhesion reduce and are not preferable.

(B) As an example of an ethylene unsaturated acid monomer, dicarboxylic acids and the anhydrides of those, such as monocarboxylic acids, such as acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid, maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, a sulphonic acid group containing unsaturated monomer, its salts, etc., such as half ester, a styrene sulphonic acid, 2- sulpho ethylacrylate, and an acrylamide propane sulphonic acid, are mentioned.

The amount of monomer (B) used is 0.5-10 weight-parts to monomers of total.

This amount used of the stability of a copolymer latex and the adhesion is insufficient out of an above-mentioned range.

Moreover, the viscosity of a copolymer latex becomes high too much again.

It may be inferior in operativity.

(C) As an example of the monomer which can be copolymerised besides this, aromatic vinyl monomers, such as styrene, (alpha)- methyl styrene, vinyltoluene, and p- methyl styrene, ester (meth)acrylates, such as a methyl (meth)acrylate, an ethyl (meth)acrylate, and a butyl (meth)acrylate vinylcyanides, such as (meth)acrylonitrile, are mentioned.

In particular as an aromatic vinyl monomer,

(C) その他共重合可能な単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル類等が挙げられ、特に芳香族ビニル単量体としてはスチレンが、

(メタ)アクリル酸エステル類としてはメタアクリル酸メチルが、シアン化ビニル類としてはアクリロニトリルが好適に使用される。さらに、その他共重合可能な単量体の例として、(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール (メタ)アクリルアミド等のエチレン系不飽和カルボン酸アミドおよびその*N*-置換化合物、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有不飽和単量体類、メタアクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有不飽和単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類等が挙げられる。

【0007】

本発明の乳化共重合に使用される重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過酸化水素等の水溶性開始剤、あるいはこれらと重亜硫酸ナトリウム、アミン類等の還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤が好適であり、水溶性のアゾ系開始剤、過酸化ベンゾ

styrene is used suitably. And, as ester (meth)acrylates, a methacrylic acid methyl is used suitably. And, as vinylcyanides, an acrylonitrile is used suitably.

Furthermore, as an example of the monomer which can be copolymerised besides this, ethylene unsaturated carvone acid amide and its *N*-substituted compounds, such as (meth)acrylamide and *N*-methylol (meth)acrylamide, hydroxyl group containing unsaturated monomers, such as (meth)acrylic acid-2-hydroxyethyl, glycidyl group containing unsaturated monomers, such as a methacrylic acid glycidyl, vinyl esters, such as vinyl acetate and vinyl propionate, are mentioned.

[0007]

As the polymerization initiator used for the emulsification copolymerisation of this invention, persulfates, such as a potassium persulfate, an ammonium persulfate, and a sodium persulfate, water-soluble initiators, such as a hydrogen peroxide, or the redox system initiator which combined these and reducer, such as a sodium bisulfite and amines, are suitable.

Oil-soluble initiators, such as a water-soluble azo initiator, a benzoyl peroxide, and an

イル、アゾビスイソブチロニトリル等の油溶性開始剤等も使用できる。また、乳化共重合する際に、生成する共重合体ラテックスの粒子径を調節すると共に、共重合体ラテックスに十分な安定性を付与するために使用される乳化剤の例としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤、及びベタイン型等の両性界面活性剤が単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0008】

本発明の共重合体ラテックスの製造に使用する連鎖移動剤の例としては、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸およびそのエステル等の硫黄元素含有化合物、テトラエチルチウラムスルフィド等のスルフィド類、四塩化炭素等のハロゲン化アルキル類、 α -メチルスチレンダイマー等の一般に乳化共重合反応における分子量の調節に一般に用いられる連鎖移動剤を単独あるいは二種以上の混合物として使用できる。特に本発明の共重合体ラテックスを製造するに際しては、

(a) α -メチルスチレンダイ

azobisisobutyronitril, etc. can be used.

Moreover, in case an emulsification copolymerisation is carried out, while adjusting the particle diameter of the copolymer latex to form, as an example of the emulsifier used in order to provide sufficient stability for a copolymer latex, it is as follows. Anionic surfactants, such as the sulfuric ester of a higher alcohol, alkylbenzene sulphonate, aliphatic sulphonate, and alkyl di phenyl ether sulphonate, nonionic surfactant, such as the alkyl ester, the alkylphenyl ether, and the alkyl ether of polyethyleneglycol, and amphoteric surfactants such as a betaine, is used independently or by combining 2 kinds or more thereof.

[0008]

As an example of the chain transfer agent used for production of the copolymer latex of this invention, it is as follows. Sulfur element containing compounds, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, n-octyl mercaptan, a mercaptoethanol, a mercapto propionic acid, and its ester, alkyl halides, such as sulphides, such as a tetraethylthiuram sulfide, and carbon tetrachloride, the chain transfer agents generally used for the regulation of molecular weight in an emulsification copolymerisation reaction, such as (alpha)-methyl styrene dimer, can be used as independent or 2 or more kinds of mixtures. It becomes as follows in case of manufacturing in particular the copolymer latex of this invention.

(a) (alpha)- methyl styrene dimer 0.1-3 weight-parts
 And (b) sulfur element containing compound 0.1-3 weight-parts

By using above (a) and (b), since the copolymer latex which satisfies the conditions

マー 0.1-3重量部および
(b) 硫黄元素含有化合物

0.1-3重量部

を使用することにより、本発明の条件を満たす共重合体ラテックスが比較的容易に得られるため好適である。

【0009】

本発明の共重合体ラテックスの製造方法は、本発明の条件を満たす限り、特に制限はなく、従来公知の乳化重合法に従えばよいが、特に好ましい方法としては、前出単量体混合物を反応器で乳化重合する際、単量体添加中の重合転化率を80%以下とし、更に、その重合転化率を85%~95重量%の範囲で反応を強制的に停止させる方法がある。上記乳化重合の単量体フィード中の重合転化率は単量体添加時間及び重合温度によって制御する事ができる。

【0010】

また、上記乳化重合を強制的に停止させるための反応停止剤としては、乳化重合の停止に一般的に使用される化合物を使用することができる。この反応停止剤は例えば、N-N-ジエチルヒドロキシアミン、ジメチルチオカルバミン酸カリウム、メチルヒドロキノン等を挙げることができる。さらに、本発明の塗被紙用組成物中には、顔料として、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、サチンホワイト、酸化チタン、水酸化アルミニウム、

of this invention is obtained comparatively easily, it is suitable.

[0009]

As long as the manufacturing method of the copolymer latex of this invention satisfies the conditions of this invention, there is no limitation. And, what is sufficient is just to follow the well-known emulsion polymerization method conventionally. However, as an especially preferable method, in case a previous appearance monomer mixture is polymerised by emulsion with a reactor, polymerisation conversion ratio under monomer addition is made into 80 % or less.

Furthermore, a reaction is forcedly stopped the polymerisation conversion ratio in 85% - 95 weight%. There are the above methods.

Polymerisation conversion ratio in the monomer feed of above emulsion polymerization is controllable by the monomer addition time and the polymerisation temperature.

[0010]

Moreover, as a reaction terminator for stopping above emulsion polymerization forcedly, the compound used for a stop of emulsion polymerization in general can be used.

About this reaction terminator, an -N-diethyl hydroxy amine, dimethyl thio carbamic acid potassium, methyl hydroquinone, etc. can be mentioned, for example.

Furthermore, into the composition for coated paper of this invention, inorganic pigments, such as kaolin, clay, a calcium carbonate, a satin white, a titanium oxide, aluminium hydroxide, barium sulfate, and a zinc oxide, and organic pigments, such as a polystyrene, SBR, and a phenol resin, are used as a pigment in independent or the combination which is 2 or

硫酸バリウム、酸化亜鉛等の無機顔料、ポリスチレン、SBR及びフェノール樹脂等の有機顔料が単独あるいは二種以上の組み合わせで使用される他、分散剤、耐水化剤、粘度調整剤、消泡剤、保水剤、染料、蛍光染料、滑剤、pH調節剤、界面活性剤、防腐剤、その他助剤、添加剤類等を必要に応じて使用できる。

【0011】

また、バインダーとしては、本発明の共重合体ラテックスの他に、必要に応じて、デンプン、カゼイン、ポリビニールアルコールなどの水溶性ポリマー、ポリ酢酸ビニル、アクリル酸エステル共重合体などのラテックスを併用する事が出来る。本発明の共重合体ラテックスは、顔料（固形分）にたいして、通常5～30重量部（固形分）の範囲で用いられる。

【0012】**【実施例】**

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に指定のない限り、すべて重量部および重量％を表す。

1) 共重合体ラテックスの製造例

製造例1～8及び比較製造例1～7

攪拌機付きオートクレーブに、水100重量部、過硫酸カリウ

more kinds. In addition, a dispersing agent, a water proof-ized agent, a viscosity regulator, an antifoamer, a water-retention agent, a dyestuff, a fluorescent dye, a lubricating agent, a pH regulator, a surfactant, a preservative, in addition an adjuvant, and addition agents can be used depending on the need.

[0011]

Moreover, in addition to the copolymer latex of this invention, as a binder, latexes, such as water-soluble polymers, such as a starch, casein, and polyvinyl alcohol, a polyvinyl acetate, and an acrylate copolymer, can be used together depending on the need.

The copolymer latex of this invention is usually used in 5-30 weight-parts (solid content) to a pigment (solid content).

[0012]**[Example]**

Hereafter, an Example specifically explains this invention.

However, this invention is not limited to these Example.

In addition, in particular, as long as there is no designation, weight% and a weight-part is shown wholly% and the part in an Example.

1) Manufacture example of a copolymer latex
Manufacture example 1-8 and comparison manufacture example 1-7

The lauryl sulfuric acid soda of 100 weight-parts of water, 1.5 weight-parts of potassium persulfates, 1 weight-part of maleic acid, and a necessary amount is prepared to the autoclave with an agitator.

ム 1. 5 重量部、マレイン酸 1 重量部および必要量のラウリル硫酸ソーダを仕込み、充分攪拌混合し、窒素置換にて脱酸素を行った。その後、表 1 に示す条件に従い、製造を行った。すなわち、オートクレーブ内温を所定の温度に上昇させ、次いで、表 1 に示した残り 99 部の単量体、連鎖移動剤、水 40 部およびラウリル硫酸ソーダ 0.2 部の混合物を所定時間をかけてオートクレーブ中に添加した。単量体添加終了後、さらに所定の時間反応させた後、冷却し、N-N-ジエチルヒドロキシアミン 0.1 部を添加し、重合を終了した。単量体の添加時より重合終了までオートクレーブの内温は所定の温度に保った。単量体添加終了時、および、重合終了時の重合転化率は以下に示す方法にて測定を行った。この値を表 1、2 に示す。

【0013】

重合終了後、水酸化ナトリウムで pH 8.0 に調整した後、スチームストリッピングにより未反応の単量体および揮発性の残留有機物を除去するとともに、固形分濃度 50% に濃縮し、本発明の実施に使用する共重合体ラテックス（製造例 1～8）及び比較に使用する共重合体ラテックス（比較製造例 1～7）を得た。

重合転化率及び共重合体ラテックスの性状

a) 重合転化率：抜き取った反応液を約 1 g 精秤し、150℃に

Stirring mixing is carried out enough.

The deoxidation was performed by nitrogen substitution.

Then, it manufactured according to the conditions shown in Table 1.

That is, an autoclave inside temperature is risen to predetermined temperature.

Subsequently, the predetermined time was spent and the mixture of remaining 99-part monomer, a chain transfer agent, and 0.2 parts of the lauryl sulfuric acid soda and 40 parts of water shown in Table 1 was added in the autoclave.

After completing addition of a monomer, furthermore, after carrying out a predetermined time reaction, it cools.

0.1 parts of N-N-diethyl hydroxy amines are added.

Polymerisation was completed.

The inside temperature of an autoclave was maintained at predetermined temperature from the time of addition of a monomer to the polymerisation finalizing.

Polymerisation conversion ratio at the time of monomer addition finalizing and the polymerisation finalizing measured by the method shown below.

This value is shown in Table 1 and 2.

【0013】

After the polymerisation finalizing, after adjusting to pH8.0 by sodium hydroxide, while a steam stripping removes a unreacted monomer and an volatile residual organic substance, it concentrates to 50% of solid content concentration.

The copolymer latex (comparison manufacture example 1-7) used for the copolymer latex (manufacture example 1-8) and a comparison which are used for implementation of this invention was obtained.

The characteristic of polymerisation conversion ratio and a copolymer latex

A) Polymerisation conversion ratio: Accurately weigh about 1g of the sampled reaction solution.

A residue is measured after drying at 150

て15分乾燥した後、残分を秤量し、式(1)で固形分を求め、次いで式(2)で重合転化率を算出する。

degree C for 15 minutes.

It calculates for a solid content by the formula(1).

Subsequently polymerisation conversion ratio is calculated by the formula(2).

$$\text{固形分 (\%)} = \frac{\text{乾燥後重量}}{\text{乾燥前重量}} \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

$$\text{重合転化率 (\%)} = \frac{\text{上記固形分}}{\text{理論固形分}} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

b)共重合体ラテックスのゲル分率およびテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の重量平均分子量: ポリプロピレン板上に共重合体ラテックスを均一にキャストし、21℃で1週間静置乾燥後、80℃の熱風循環乾燥機中で1時間乾燥して皮膜を形成させる。化学天秤で約1g精秤後、100ccのTHFの入った容器中に2日浸漬した後、THF溶液を10ml採取し、乾燥後の固形分を秤量し、式(3)によりゲル分率を算出する。

B) A copolymer latex is uniformly casted on the weight-average molecular weight: polypropylene board of the gel fraction of a copolymer latex, and a tetrahydrofuran (THF) soluble component.

1 hour drying is carried out in the still-standing after drying during 1 week, and the 80 degree C hot air circulation drying machine at 21 degree C, and a skin layer is made to form. After immersing with an analytical balance in the container into which 100 cc THF went after about 1g accurate weighing for 2 days, 10 ml of THF solutions is collected.

The solid content of the after drying is measured.

A gel fraction is calculated by formula (3).

【0014】

[0014]

式 (3)

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{ラテックス皮膜重量} - \text{THF 溶液固形分} \times 10}{\text{ラテックス皮膜重量}} \times 100$$

また、上記のTHF溶液を一部 Moreover, after collecting and carrying out

採取して濃度調節した後、0.45 μ m フィルターでろ過し、ゲルろ過クロマトグラフィー装置で重量平均分子量を測定した。測定結果は、重量平均分子量 1.9 万、5 万および 10 万のポリスチレン標準サンプルでの検量線により換算した。

c) 共重合体ラテックスの粒子径測定

共重合体ラテックスを純水で所定濃度に希釈後、コールターエレクトロニクス社製サブミクロン粒子径測定機で測定した。以上の方法により測定したゲル分率 (X%)、テトラヒドロフラン可溶分重量平均分子量 (Y) および粒子径 (Z nm) と共に、 $XY/Z - 150X$ の計算値を表 1、2 に示す。

concentration regulation of a part of above-mentioned THF solution, it filtrates with 0.45 micrometre filter.

The weight-average molecular weight was measured with the gel filtration chromatography apparatus.

The measurement result was converted by the analytical curve in the weight-average molecular weight 19,000 and 50,000 and the polystyrene standard sample of 100,000.

C) Particle diameter measurement of a copolymer latex

The copolymer latex was measured with the Coulter electronics company submicron particle diameter measurement machine after diluting to a predetermined concentration by the pure water.

The calculated value of $XY/Z - 150X$ is shown in Table 1 and 2 with the gel fraction (X %) measured by the above method, a tetrahydrofuran soluble component weight-average molecular weight (Y), and a particle diameter (Z nm).

【0015】

[0015]

【表 1】

[Table 1]

表1

		共重合体ラテックスの種類							
		製 法 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
単量体組成 (重量%)	ビニル・エー	35	35	35	35	35	35	35	35
	アクリル	40	40	40	40	40	40	41	41
	メタクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15
	アクリロニトリル	5	5	5	5	5	5	5	5
	アクリル酸	2	2	2	1	1	1	1	1
	イソブチレン				1	1	1	1	1
	アクリルアミド	2		2					
	メタクリルアミド		2		2	2	2	1	1
連鎖移動剤	ベンゾフェノン・イソ				0.5	1	0.75	0.75	1.5
	スチレン・ジメチル・ベンゼン	0.8	1	0.9	0.5	0.5	0.7	1.2	0.9
重合時間	単量体添加時間 (hr)	4	6	8	6	6	6	8	8
	単量体添加後重合時間	5	1	7	4	6	5	5	6
重合温度 (°C)		65	65	60	65	65	65	65	65
単量体添加終了時重合率 (%)		71	78	69	73	63	85	80	80
最終重合率 (%)		93	90	84	96	93	97	97	94
X:ゲル分率 (%)		61	55	48	70	56	82	53	50
X:ポリマー成分重量平均分子量		34500	59300	69200	59800	70900	51800	43200	44800
Z:粒子径 (nm)		165	170	172	180	175	127	100	105
XY/Z-150X		14695	10935	12112	16844	14791	20470	17596	13033

【0016】

[0016]

【表2】 表1つづき

[Table 2] Table 1 continuation

		共重合体ラテックスの種類						
		比較製造例						
		1	2	3	4	5	6	7
単量体組成 (重量%)	ブタジエン	35	35	35	35	35	35	35
	スチレン	40	40	40	40	40	40	40
	メタクリレート	15	15	15	15	15	15	15
	アクリロニトリル	5	5	5	5	5	5	5
	アクリル酸	2	2	2	1	1	1	1
	イソブテン				1	1	1	1
	アクリルアミド	2	2	2				
	メタクリルアミド				2	2	2	2
重合移動剤	2-メルカプトエタノール						0.5	1.5
重合時間	重合時間 (hr)	1.1	1.5	1	1.9	1.4		
	重合体添加後重合時間	6	6	6	6	6	6	6
重合温度 (°C)	重合温度 (°C)	65	75	65	65	65	65	65
	重合体添加後重合温度 (°C)	81	87	85	85	86	83	80
重合率 (%)	重合率 (%)	95	87	95	97	95	95	96
	重合率 (%)	52	65	76	45	65	88	72
重合体添加後重合率 (%)		57600	36400	33100	39000	43700	43300	27900
重合体添加後重合率 (%)		176	188	145	115	173	173	111
重合体添加後重合率 (%)		9218	4333	5949	8511	5659	8825	7297

【0017】

実施例 1～8 及び比較例 1～7
 製造例 1～8 および比較製造例
 1～7 の共重合体ラテックスを
 用いて、以下に示す配合処方
 により、実施例 1～8 および比較
 例 1～7 の塗被紙用組成物を調
 製した後、下記の方法により塗
 被紙を製造し、評価試験を行っ
 た。その結果を表 2 に示す。

塗被紙用組成物の配合処方

NO-1 カオリンクレ-
 70 重量部
 重質炭酸カルシウム
 30 重量部
 分散剤
 0.3 重量部
 NaOH
 0.1 重量部
 酸化澱粉
 4 重量部

【0017】

Example 1-8 and Comparative Example 1-7

The copolymer latex of manufacture example 1-8 and comparison manufacture example 1-7 is used.

After preparing Example 1-8 and the composition for coated paper of Comparative Example 1-7 by the blending prescription shown below, a coated paper is manufactured by the following method.

The evaluation examination was performed.

The result is shown in Table 2.

Blending prescription of the composition for coated paper

NO-1 kaolin clay	70	Weight part
Heavy calcium carbonate	30	Weight part
Dispersing agent	0.3	Weight part
NaOH	0.1	Weight part
Oxidized starch	4	Weight part
Copolymer latex	11	Weight part

共 重 合 体 ラ テ ッ ク ス
 1 1 重量部
 カ ラ ー 濃 度
 6 2 %

各塗被紙用組成物は、更に、以下に示す条件にて試験用塗被紙を調製した。

【0018】

試験用塗被紙の調製

各塗被紙用組成物を、上質紙に塗工量が乾燥重量で 15 g/m^2 、および耐ブリスター性試験用として市販の片面キャスト紙の裏面上に塗工量 15 g/m^2 となるように、アPLICエーターバーを用いて塗工し、直ちに、ボックス型熱風乾燥機にて、 $120^\circ\text{C}/20$ 秒乾燥を行う。得られた塗被紙は、更に 20°C 相対湿度 65% の条件にて一昼夜シーズニングを行う。その後 60°C 線圧 100 kg/cm の条件にて、スーパーカレンダー処理を2回行い、これにて得られた塗被紙を強度試験および耐ブリスター性試験に供した。

【0019】

得られた塗被紙は、以下に示す試験法に従って評価を行い、その結果を表2に示す。

a) ドライピック強度試験

R I 印刷適性試験機（明製作所製）を用い、タックインキ（東洋インキSMXタック10）の印刷にて紙むけ状態を目視にて判定し、10点法（10点を優、1点を劣）で評価した。

b) 耐ブリスター試験

part

Colour

62%

concentration

Each composition for coated paper prepared the coated paper for an examination on the conditions shown below further.

[0018]

Preparation of the coated paper for an examination

Each composition for coated paper is coated using an applicator bar so that the coating amount in paper of fine quality makes dry weight 15 g/m^2 , and a coating amount should make 15 g/m^2 s on the back-side of the commercially available one side cast paper as an object for an examination of blister resistance.

Immediately, drying is performed for $120^\circ\text{C} / 20$ seconds by the box type hot air drying equipment.

The obtained coated paper performs 1 day and night seasoning on the conditions of 65% of the 20 more degree C relative humidities. On the conditions of 100 kgs of the 60°C linear loads, a super calendar process is performed twice after that.

The coated paper obtained this was used for to the strength test and the examination of blister resistance.

[0019]

The obtained coated paper evaluates according to the examination method shown below.

The result is shown in Table 2.

A) Dry pick strength test

A picking state is judged by visual-observation by printing of tackiness ink (Toyo Ink SMX tackiness.10) using the test device (made in a dawn manufacture place) of RI printability.

The 10 point method (it is Excellent and 1 point 劣 in 10 points) evaluated.

B) Blister-resistant examination

A coated paper is immersed to a $150^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ oil bath.

150℃～200℃のオイルバスに塗工紙を浸漬し、発生するブリスターの数で採点し（ブリスターなし＝5点）試験片20個の平均で評価した。

It graded by the number of the blisters which generates, and the average of 20 test pieces (he has no blister = 5 points) evaluated.

【0020】

[0020]

【表3】

[Table 3]

表2

塗被紙物性	塗被紙用組成物の種類							
	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ドライピック強度	8.5	8.0	8.0	9	8.5	9	8.5	8.5
耐ブリスター性	3.9	4.2	4.3	3.8	4.8	4.3	4.1	4.3

【0021】

[0021]

【表4】

[Table 4]

表2 つづき

塗被紙物性	塗被紙用組成物の種類						
	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ドライピック強度	8.0	8.5	9.5	8	8.5	7	7.5
耐ブリスター性	2.0	1.5	1.5	3	2.5	2	2.5

【0022】

[0022]

【発明の効果】

本発明の塗被紙用組成物により得られた塗被紙は、接着強度、

[EFFECT OF THE INVENTION]

The coated paper obtained by the composition for coated paper of this invention is excellent in the adhesion and blister resistance.

耐ブリスター性に優れ、本発明
が塗被紙用組成物として従来に
ない有用なものである。

As a composition for coated paper, there is
no this invention in conventionally and it is
useful.
